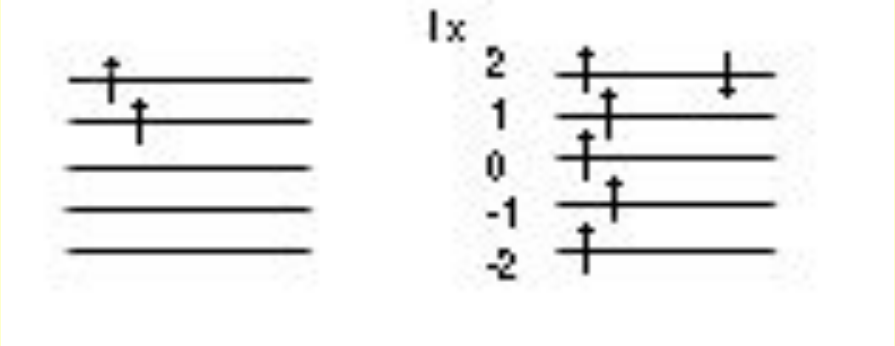
Магнітні властивості сполук перехідних металів

Квантові числа та спектроскопічні терми

	V^{3+}	Fe^{2+}
Кількість 3d-електронів	2	6

Заселеність рівнів у відповідності до правил Хунда



I правило Хунда (визначення ***S***):
Кількість електронів, що мають паралельно розташовані спіни, повинна бути максимальною

$S = ½ + ½ = 1$

$S = ½ + ½ + ½ + ½ + ½ - ½ = 2$

II правило Хунда (визначення ***L***):
Електрони розташовуються у такому порядку, щоб сума $\mathbf{l_x}$ була максимальною

$L = 2 + 1 = 3$

$L = 2 + 1 + 0 – 1 – 2 + 2 = 2$

III правило Хунда (визначення ***J***):

Меньш ніж наполовину заповнена оболонка

$J = |L – S| = 2$

Більш ніж наполовину заповнена оболонка

$J = |L + S| = 4$

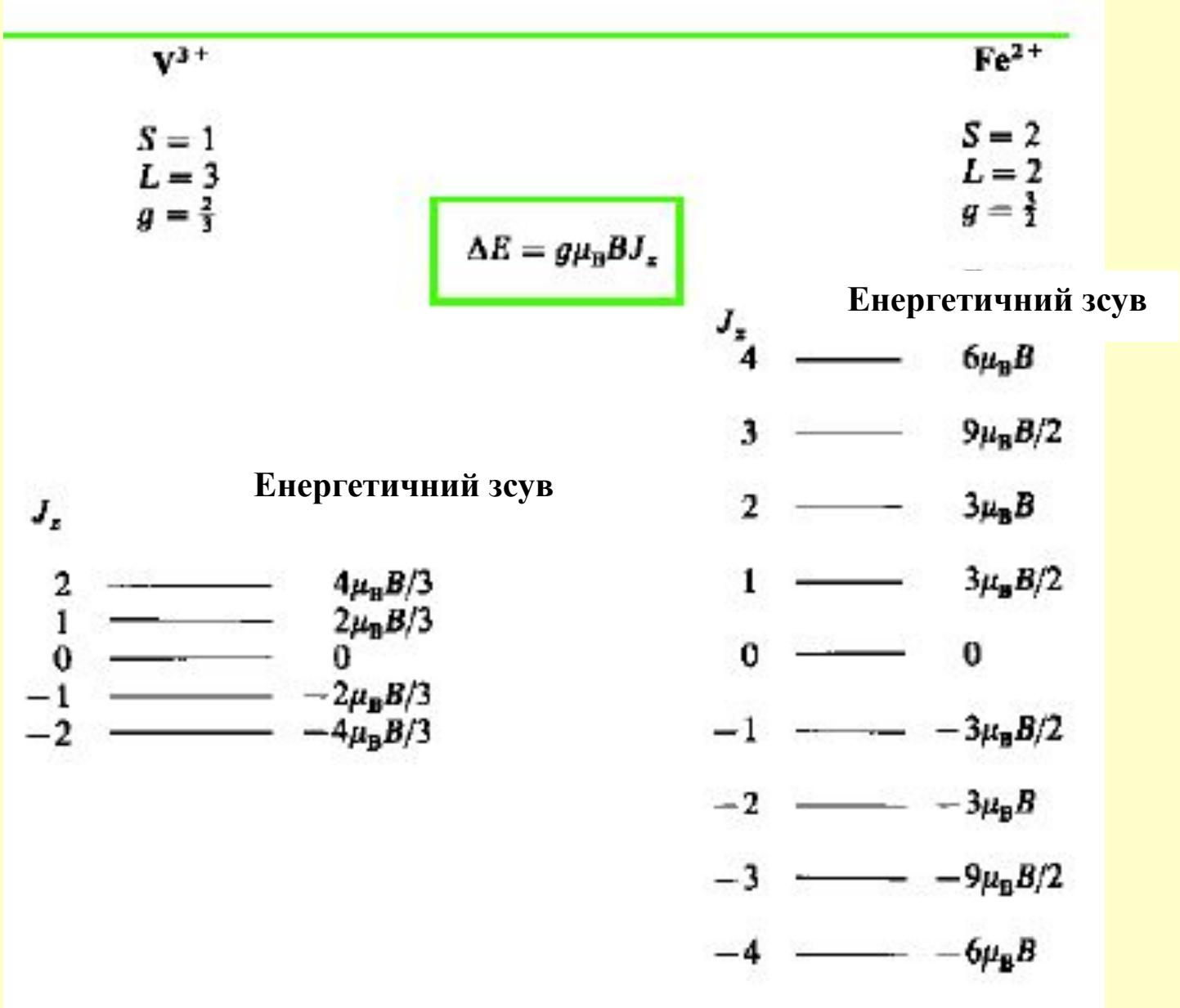
Позначення терму:

$^{(2S+1)}L_J$

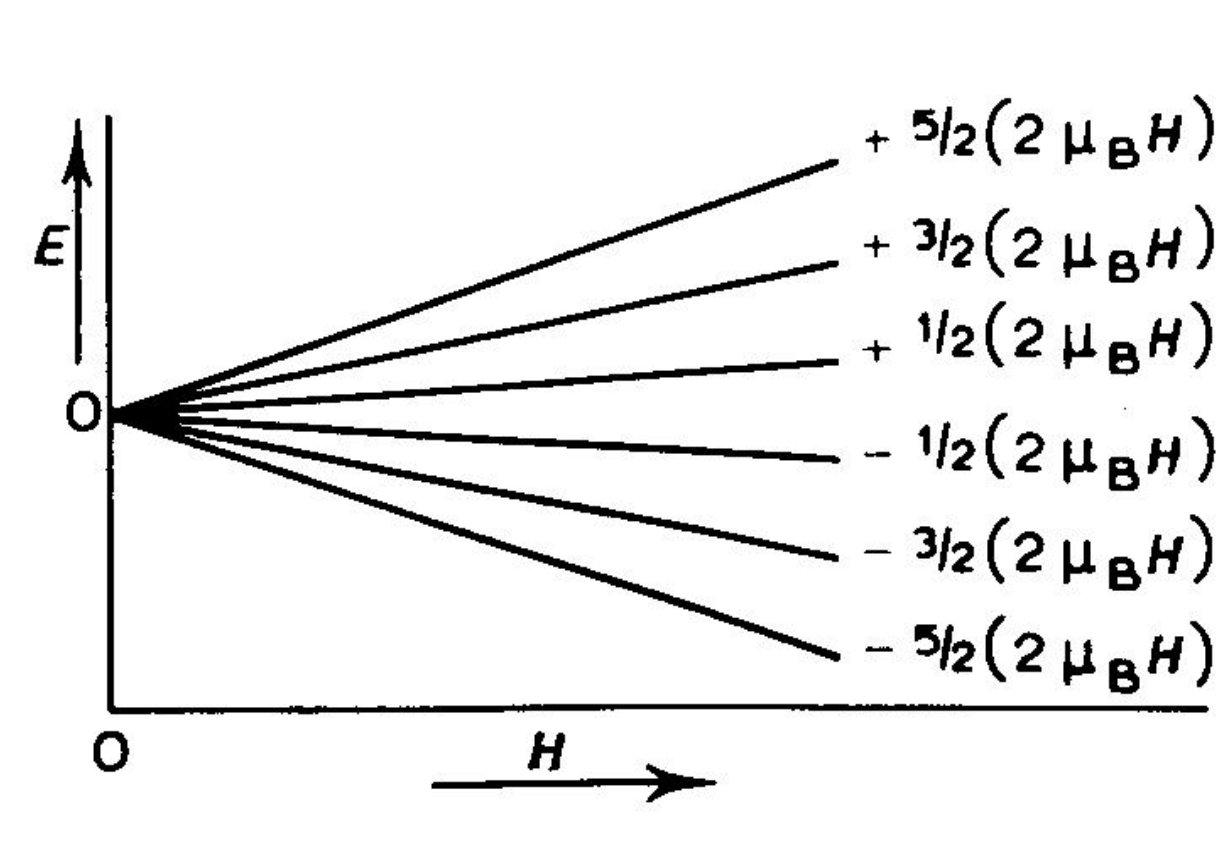
$^3F_2$

$^5D_4$

Зееманівське розщеплення

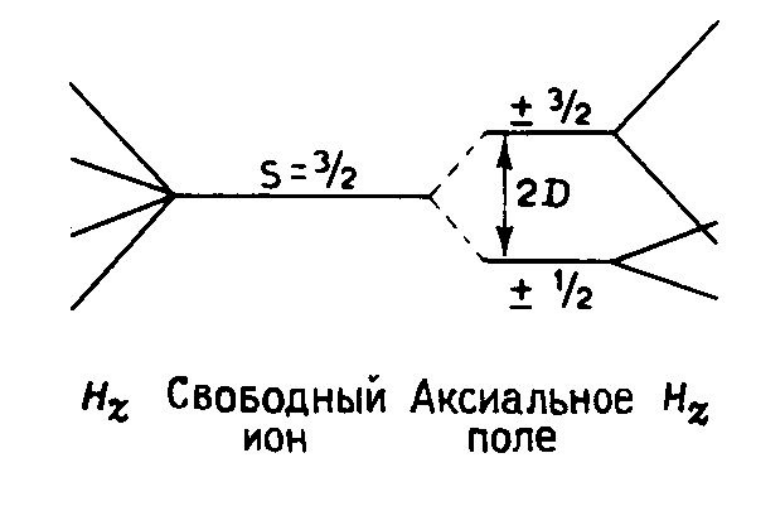


Зееманівське розщеплення



Розщеплення нижчого енергетичного рівня мангану(II) на шість компонент під дією магнітного поля

Розщеплення у нульовому полі



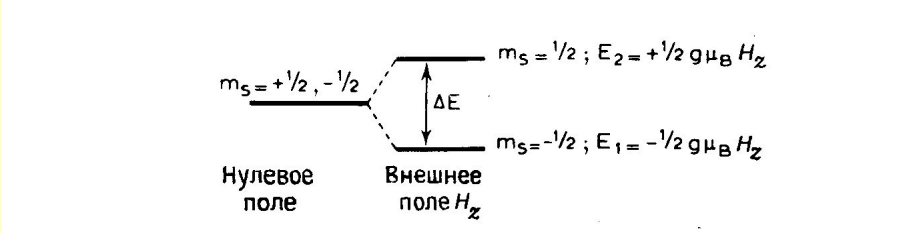


Рис 1.3. Энергетические уровни электронного спина во внешнем магнитном поле.

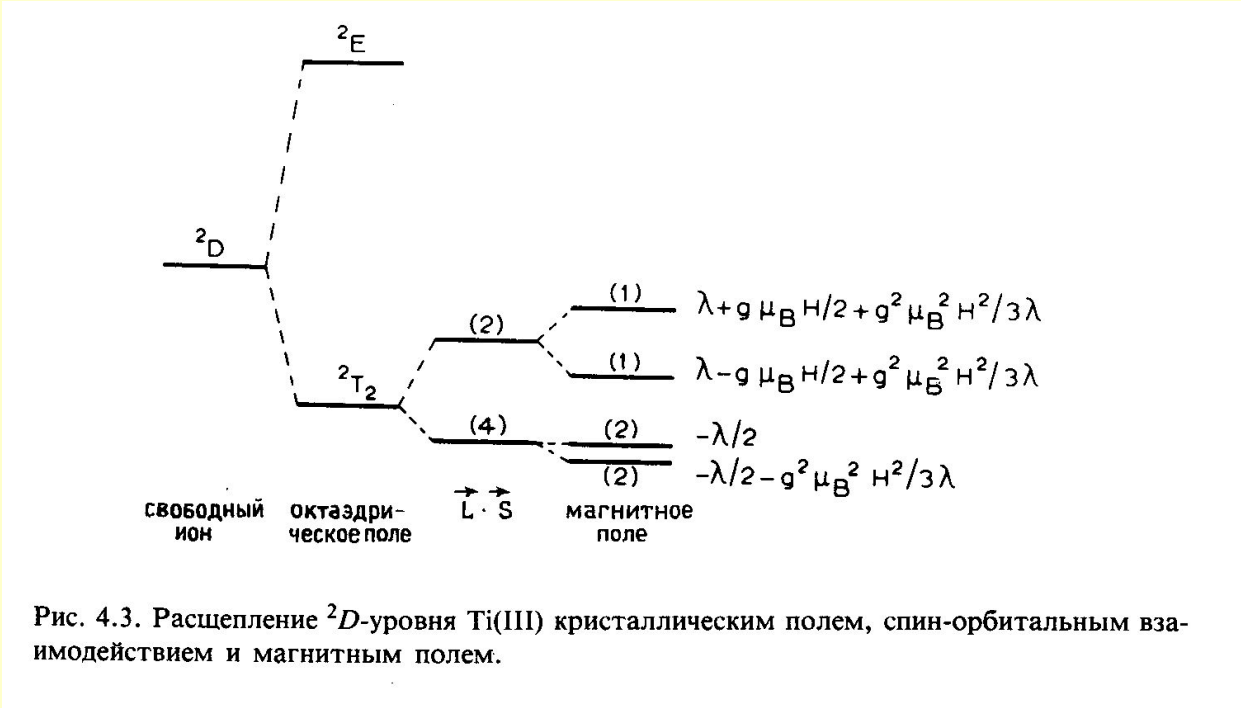


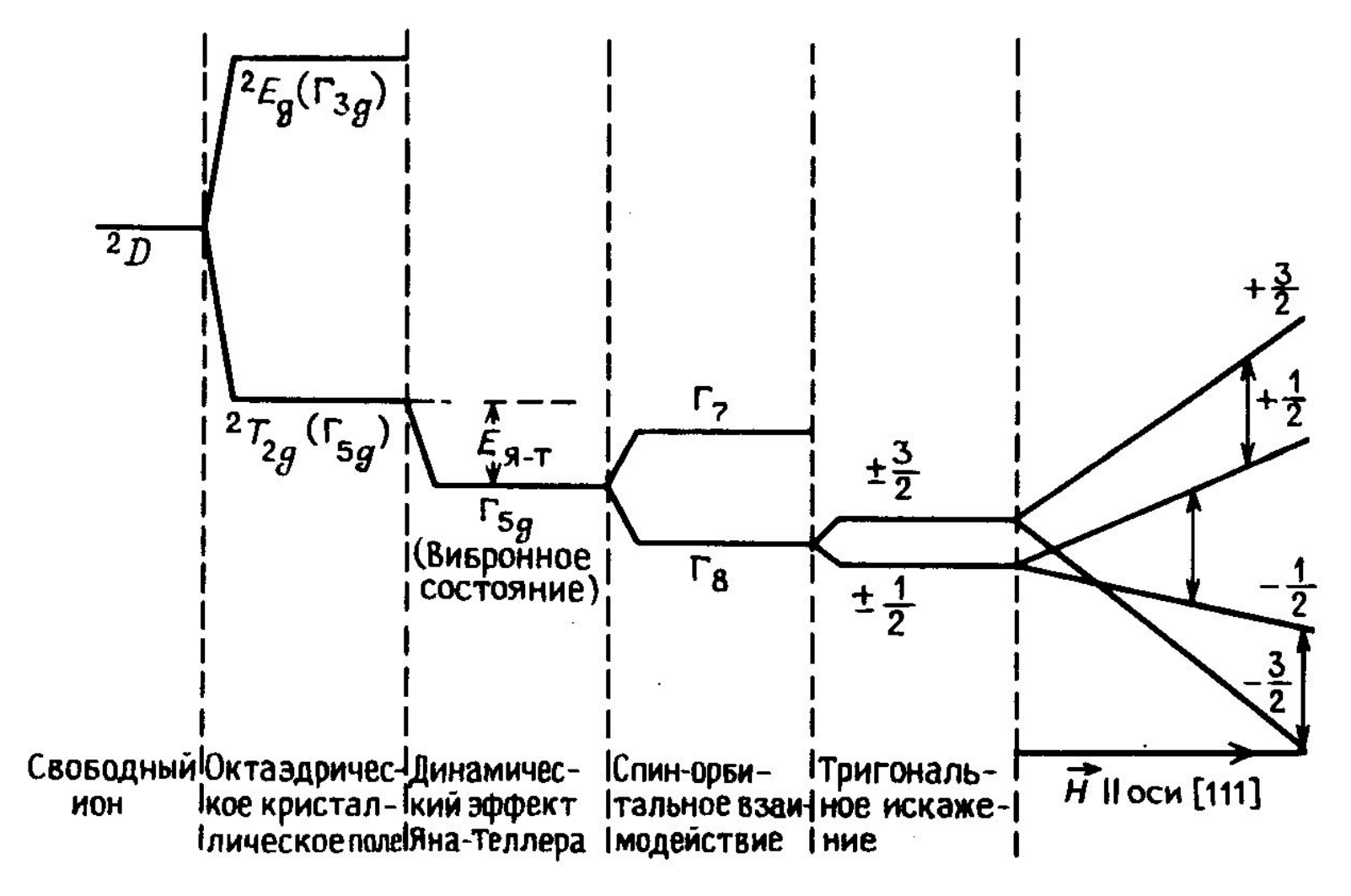
Рис. 4.3. Расщепление ^2D-уровня Ti(III) кристаллическим полем, спин-орбитальным взаимодействием и магнитным полем.

Спін-орбітальна взаємодія

ТАБЛИЦА 2.1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ПАРАМЕТРА СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ[а]

	3*d*	ζ, см$^{-1}$	4*d*	ζ, см$^{-1}$
d^1	Ti^{3+}	154	Nb^{4+}	750
d^2	V^{3+}	209	Mo^{4+}	950
d^3	Cr^{3+}	276	Mo^{3+}	800
	V^{2+}	168		
d^4	Mn^{3+}	360	Mo^{2+}	695
	Cr^{2+}	236	Ru^{4+}	(1350)
d^5	Fe^{3+}	280[б]	Ru^{3+}	(1180)
	Mn^{2+}	335[б]		
d^6	Fe^{2+}	404	Ru^{2+}	1000
d^7	Co^{2+}	528	Rh^{2+}	1220
d^8	Ni^{2+}	644	Pd^{2+}	1600
d^9	Cu^{2+}	829	Ag^{2+}	1840

Діаграма розщеплення енергетичних рівнів іону Ti^{3+} у кристалічному полі різної симетрії



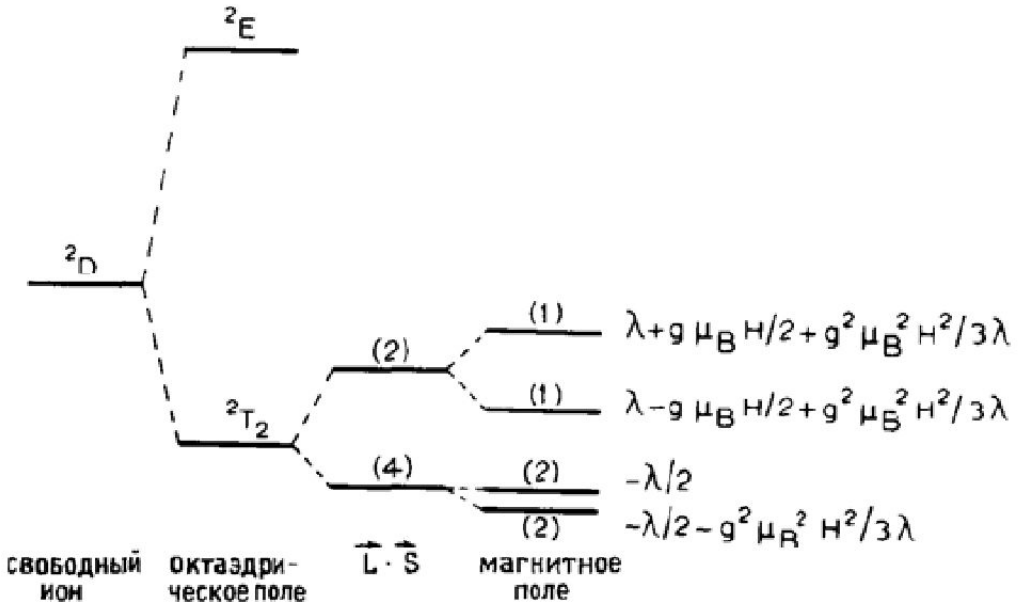


Рис. 4.3. Расщепление ^2D-уровня Ti(III) кристаллическим полем, спин-орбитальным взаимодействием и магнитным полем.

Магнітний момент атому

Орбітальний момент імпульсу (механічний момент) електрону:

$$L = mvr$$

Магнітний момент електрону:

$$\mu = IS / c = -\frac{ev}{2\pi r} \times \pi r^2 / c = -evr/(2c)$$, де $$I = -e/T = -\frac{ev}{2\pi r} \qquad T = 2\pi r / v$$

Гіромагнітне співвідношення:

$$\Gamma = \frac{\mu}{L} = -\frac{evr/(2c)}{mvr} = -\frac{e}{2mc} \qquad L = n\hbar$$

$$\mu = \Gamma \times L = -\frac{e}{2mc} \times n\hbar = -\frac{e\hbar}{2mc} n$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 9{,}28 \cdot 10^{-21} \text{Ерг/Гс}$$

Для спіну електрону:

$$L = \pm n \frac{\hbar}{2} \qquad \Gamma = -\frac{e}{mc}$$

Магнітний момент

$$\sqrt{\frac{3k}{N}\chi T} = \sqrt{gS(S+1)}\mu_B$$

$$\mu_{еф} = \sqrt{\frac{3k}{N}\chi T}$$

$$\mu_S = \sqrt{g^2 S(S+1)}\mu_B = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B$$

$$\mu_{LS} = \sqrt{g^2 S(S+1) + L(L+1)}\mu_B$$

$$\mu_J = \sqrt{g_J J(J+1)}\mu_B$$

$$g_J = \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

“Чисто спіновий” магнітний момент

$$\mu = 2.83\sqrt{\chi_m^{corr} T}$$

- χ_m^{corr} – парамагнітна сприйнятливість
- T – абсолютна температура
- найпростіший спосіб визначення кількості неспарених електронів

“Чисто спіновий” магнітний момент

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

- μ - магнітний момент
- n – число неспарених електронів
- вимірюється у магнетонах Бора

Експериментальні та розраховані магнітні моменти йонів металів першого перехідного ряду (високоспінова конфігурація)

Іон	Число *d*-електронів	*L*	*S*	Основний терм	Експериментальні значення $\mu_{еф}$ при 300К	μ_S * (М.Б.)	μ_{LS} ** (М.Б.)	μ_J *** (М.Б.)
K^+	0	0	0	$^1S_0$	0	0	0.00	0
Ti^{3+}, V^{4+}	1	2	1/2	$^2D_{3/2}$	1.7-1.8	1.73	3.00	1.55
V^{3+}	2	3	1	$^3F_2$	2.8-2.9	2.83	4.47	1.63
V^{2+}, Cr^{3+}	3	3	3/2	$^4F_{3/2}$	3.7-3.9	3.87	5.20	0.77
Mn^{4+}	3	3	3/2	$^4F_{3/2}$	3.7-4.0	3.87	5.20	0.77
Cr^{2+}, Mn^{3+}	4	2	2	$^5D_0$	4.8-5.0	4.90	5.48	0
Mn^{2+}, Fe^{3+}	5	0	5/2	$^6S_{5/2}$	5.8-6.0	5.92	5.92	5.92
Fe^{2+}	6	2	2	$^5D_4$	5.1-5.7	4.90	5.48	6.70
Co^{2+}	7	3	3/2	$^4F_{9/2}$	4.3-5.2	3.87	5.20	6.54
Ni^{2+}	8	3	1	$^3F_4$	2.9-3.9	2.83	4.47	5.59
Cu^{2+}	9	2	1/2	$^2D_{5/2}$	1.7-2.2	1.73	3.00	3.55
Zn^{2+}	10	0	0	$^1S_0$	0	0	0.00	0

$^*\mu_S = 2\sqrt{S(S+1)}$ $^{**}\mu_{LS} = \sqrt{4S(S+1)+L(L+1)}$ $^{***}\mu_J = \sqrt{g_J^2 J(J+1)}$

Магнітні моменти моноядерних координаційних сполук при температурі 293 К

Формула сполуки	Конфігурація центрального йона	Число непарних електронів	$\mu_s = 2\sqrt{S(S+1)}$ (М.Б.)	$\mu_{еф}$ (М.Б.)
$K[MoCl_6]$	d^1 (t_{2g}^1)	1	1.73	1.51
$[V(NH_3)_6]Cl_3$	d^2 (t_{2g}^2)	2	2.83	2.74
$[Cr(NH_3)_6]I_3$	d^3 (t_{2g}^3)	3	3.87	3.74
$K_3[MnF_6]$	d^4 $(t_{2g}^3 e_g^1)$	4	4.90	4.91
$K_3[Mn(CN)_6]$	d^4 $(t_{2g}^4 e_g^0)$	2	2.83	2.87
$K_2[RuBr_6]$	d^4 $(t_{2g}^4 e_g^0)$	2	2.83	2.80
$[Mn(Py)_6]Br_2$	d^5 $(t_{2g}^3 e_g^2)$	5	5.92	6.00
$K_4[Mn(CN)_6]$	d^5 $(t_{2g}^5 e_g^0)$	1	1.73	1.81
$K_3[CoF_6]$	d^6 $(t_{2g}^4 e_g^2)$	4	4.90	4.26
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	d^6 $(t_{2g}^6 e_g^0)$	0	0.00	0.00
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	d^6 $(t_{2g}^6 e_g^0)$	0	0.00	0.00
$K_2[PtCl_6]$	d^6 $(t_{2g}^6 e_g^0)$	0	0.00	0.00
$[Co(NH_3)_6](ClO_4)_2$	d^7 $(t_{2g}^5 e_g^2)$	3	3.87	4.96
$[Co(dmg)_2]$	d^7 $(t_{2g}^6 e_g^1)$	1	1.73	1.87
$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$	d^8 $(t_{2g}^6 e_g^2)$	2	2.83	3.00
$[Ni(PPh_3)_4]Cl_2$	d^8 $(e^4 t_2^4)$	2	2.83	2.88
$K_2[Ni(CN)_4]$	d^8 $(t_{2g}^6 d_{z^2}^2 d_{x^2-y^2}^0)$	0	0.00	0.00
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	d^8 $(t_{2g}^6 d_{z^2}^2 d_{x^2-y^2}^0)$	0	0.00	0.00
$(Me_4N)_2[CuCl_4]$	d^9 $(t_{2g}^6 e_g^3)$	0	1.73	1.91

Магнітні властивості сполук 3d-металів

Ion	number of 3d electrons	Hund's rule ground state	Measured p	$g[J(J+1)]^{1/2}$	$2[S(S+1)]^{1/2}$
K^+	0	$^1S_0$	0	0	0
V^{4+}	1	$^2D_{3/2}$	1.8	1.55	1.73
V^{3+}	2	$^3F_2$	2.8	1.63	2.83
V^{2+}	3	$^4F_{3/2}$	3.8	0.77	3.87
Cr^{3+}	3	$^4F_{3/2}$	3.7	0.77	3.87
Mn^{4+}	3	$^4F_{3/2}$	4.0	0.77	3.87
Cr^{2+}	4	$^5D_0$	4.8	0	4.90
Mn^{3+}	4	$^5D_0$	5.0	0	4.90
Mn^{2+}	5	$^6S_{5/2}$	5.9	5.92	5.92
Fe^{3+}	5	$^6S_{5/2}$	5.9	5.92	5.92
Fe^{2+}	6	$^5D_4$	5.4	6.70	4.90
Co^{2+}	7	$^4F_{9/2}$	4.8	6.54	3.87
Ni^{2+}	8	$^3F_4$	3.2	5.59	2.83
Cu^{2+}	9	$^2D_{5/2}$	1.9	3.55	1.73

Ion	number of 3d electrons	Hund's rule ground state	Measured p	$g[J(J+1)]^{1/2}$	$2[S(S+1)]^{1/2}$
K^+	0	$^1S_0$	0	0	0
V^{4+}	1	$^2D_{3/2}$	1.8	1.55	1.73
V^{3+}	2	$^3F_2$	2.8	1.63	2.83
V^{2+}	3	$^4F_{3/2}$	3.8	0.77	3.87
Cr^{3+}	3	$^4F_{3/2}$	3.7	0.77	3.87
Mn^{4+}	3	$^4F_{3/2}$	4.0	0.77	3.87
Cr^{2+}	4	$^5D_0$	4.8	0	4.90
Mn^{3+}	4	$^5D_0$	5.0	0	4.90
Mn^{2+}	5	$^6S_{5/2}$	5.9	5.92	5.92
Fe^{3+}	5	$^6S_{5/2}$	5.9	5.92	5.92
Fe^{2+}	6	$^5D_4$	5.4	6.70	4.90
Co^{2+}	7	$^4F_{9/2}$	4.8	6.54	3.87
Ni^{2+}	8	$^3F_4$	3.2	5.59	2.83
Cu^{2+}	9	$^2D_{5/2}$	1.9	3.55	1.73

(The experimental values are from R. Kubo and T. Nagamiya, *Solid State Physics*, McGraw-Hill, New York, 2nd edn (1968), p. 453)

ТАБЛИЦА 4.1. МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ (В МАГНЕТОНАХ БОРА μ_B) МЕТАЛЛОВ ПЕРВОГО ПЕРЕХОДНОГО РЯДА (ВЫСОКОСПИНОВАЯ КОНФИГУРАЦИЯ)

Число d-электронов	L	S	Основное состояние свободного иона	$\mu=[4S(S+1)+L(L+1)]^{1/2}$	$\mu=[4S(S+1)]^{1/2}$	Экспериментальные значения $\mu_{эфф}$ при 300 К
1	2	1/2	^2D	3,00	1,73	1,7—1,8
2	3	1	^3F	4,47	2,83	2,8—2,9
3	3	3/2	^4F	5,20	3,87	3,7—3,9
4	2	2	^5D	5,48	4,90	4,8—5,0
5	0	5/2	^6S	5,92	5,92	5,8—6,0
6	2	2	^5D	5,48	4,90	5,1—5,7
7	3	3/2	^4F	5,20	3,87	4,3—5,2
8	3	1	^3F	4,47	2,83	2,9—3,9
9	2	1/2	^2D	3,00	1,73	1,7—2,2
10	0	0	^1S	0,00	0,00	0

Значення констант спін-орбітальної взаємодії для вільних іонів ($см^{-1}$)								
Ti(III)	V(III)	Cr(III)	Mn(III)	Fe(III)	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)
155	210	275	355	460	400	515	715	830

Магнітні властивості сполук лантаноїдів

Іон	Електронна конфігурація	Основний стан	Збуджений стан	Експериментальне знач $\mu_{ефф}$	Розрах. значення $\mu_{ефф}$	Енергетичний інтервал, $см^{-1}$	Параметр спін-орбітальної взаємодії, $см^{-1}$
La^{3+}	**$4f^0$**	**$^1S_0$**		**0**	**0**		
Ce^{3+}	**$4f^1$**	**$^2F_{5/2}$**	**$^2F_{7/2}$**	**2.4**	**2.54**	**2200**	**643**
Pr^{3+}	**$4f^2$**	**$^3H_4$**	**$^3H_5$**	**3.5**	**3.58**	**2100**	**800**
Nd^{3+}	**$4f^3$**	**$^4I_{9/2}$**	**$^4I_{11/2}$**	**3.5**	**3.62**	**1900**	**900**
Pm^{3+}	**$4f^4$**	**$^5I_4$**	**$^5I_5$**	**-**	**2.68**	**1600**	**-**
Sm^{3+}	**$4f^5$**	**$^6H_{5/2}$**	**$^6H_{7/2}$**	**1.5**	**0.84**	**1000**	**1200**
Eu^{3+}	**$4f^6$**	**$^7F_0$**	**$^7F_1$**	**3.4**	**0.00**	**400**	**1415**
Gd^{3+}	**$4f^7$**	**$^8S_{7/2}$**	**$^6P_0$**	**8.0**	**7.94**	**30333**	**-**
Tb^{3+}	**$4f^8$**	**$^7F_6$**	**$^7F_5$**	**9.5**	**9.72**	**2000**	**1620**
Dy^{3+}	**$4f^9$**	**$^6H_{15/2}$**	**$^6H_{13/2}$**	**10.6**	**10.63**	**-**	**1820**
Ho^{3+}	**$4f^{10}$**	**$^5I_8$**	**$^5I_7$**	**10.4**	**10.60**	**-**	**2080**
Er^{3+}	**$4f^{11}$**	**$^4I_{15/2}$**	**$^4I_{13/2}$**	**9.5**	**9.59**	**6500**	**2360**
Tm^{3+}	**$4f^{12}$**	**$^3H_6$**	**$^3H_5$**	**7.3**	**7.57**	**-**	**2800**
Yb^{3+}	**$4f^{13}$**	**$^2F_{7/2}$**	**$^2F_{5/2}$**	**4.5**	**4.54**	**10000**	**2940**
Lu^{3+}	**$4f^{14}$**	**$^1S_0$**		**0**	**0**		

Магнітні властивості сполук лантаноїдів

Ion	Number of 4f electrons	Hund's rule ground state	Measured p	Calculated p
La^{3+}	0	$^1S_0$	0	0
Ce^{3+}	1	$^2F_{5/2}$	2.4	2.54
Pr^{3+}	2	$^3H_4$	3.5	3.58
Nd^{3+}	3	$^4I_{9/2}$	3.5	3.62
Pm^{3+}	4	$^5I_4$	–	2.68
Sm^{3+}	5	$^6H_{5/2}$	1.5	0.84
Eu^{3+}	6	$^7F_0$	3.4	0.00
Gd^{3+}	7	$^8S_{7/2}$	8.0	7.94
Tb^{3+}	8	$^7F_6$	9.5	9.72
Dy^{3+}	9	$^6H_{15/2}$	10.6	10.63
Ho^{3+}	10	$^5I_8$	10.4	10.60
Er^{3+}	11	$^4I_{15/2}$	9.5	9.59
Tm^{3+}	12	$^3H_6$	7.3	7.57
Yb^{3+}	13	$^2F_{7/2}$	4.5	4.54
Lu^{3+}	14	$^1S_0$	0	0

Langevin paramagnetism

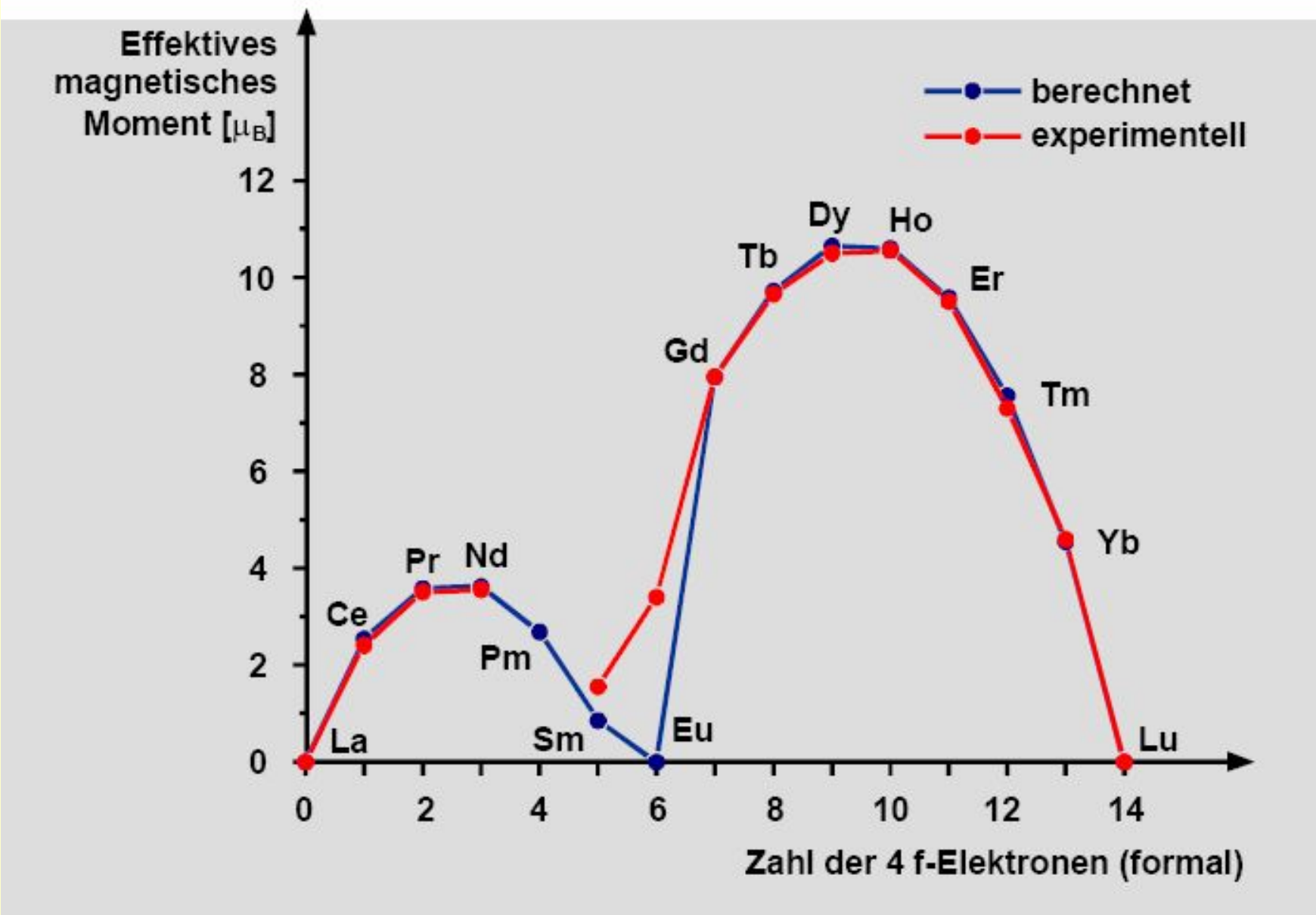
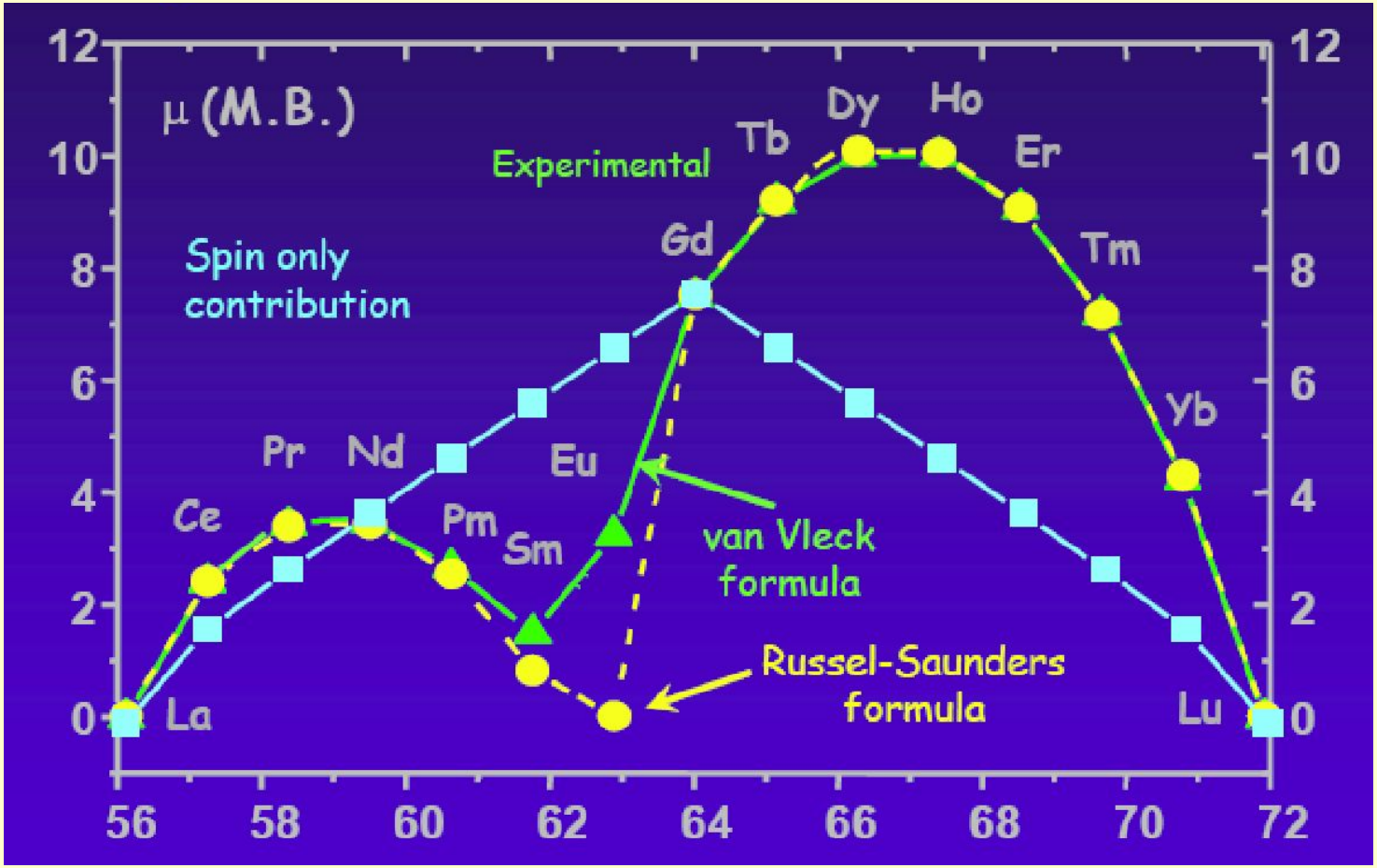
Ion	Number of 4f electrons	Hund's rule ground state	Measured p	Calculated p
La^{3+}	0	$^1S_0$	0	0
Ce^{3+}	1	$^2F_{5/2}$	2.4	2.54
Pr^{3+}	2	$^3H_4$	3.5	3.58
Nd^{3+}	3	$^4I_{9/2}$	3.5	3.62
Pm^{3+}	4	$^5I_4$	–	2.68
Sm^{3+}	5	$^6H_{5/2}$	1.5	0.84
Eu^{3+}	6	$^7F_0$	3.4	0.00
Gd^{3+}	7	$^8S_{7/2}$	8.0	7.94
Tb^{3+}	8	$^7F_6$	9.5	9.72
Dy^{3+}	9	$^6H_{15/2}$	10.6	10.63
Ho^{3+}	10	$^5I_8$	10.4	10.60
Er^{3+}	11	$^4I_{15/2}$	9.5	9.59
Tm^{3+}	12	$^3H_6$	7.3	7.57
Yb^{3+}	13	$^2F_{7/2}$	4.5	4.54
Lu^{3+}	14	$^1S_0$	0	0

(The experimental values are from R. Kubo and T. Nagamiya, *Solid State Physics*, McGraw-Hill, New York, 2nd edn (1968), p. 451)

ТАБЛИЦА 9.1. ПАРАМЕТР СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ, ОСНОВНОЙ И ПЕРВЫЙ ВОЗБУЖДЕННЫЙ ТЕРМЫ, РАССТОЯНИЕ МЕЖДУ НИМИ И ЭЛЕКТРОННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ ДЛЯ ТРЕХЗАРЯДНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ [4, 5]

Трехзарядный ион лантаноида	Электронная конфигурация	Основное состояние	Возбужденное состояние	Энергетический интервал, $см^{-1}$	Параметр спин-орбитального взаимодействия, $см^{-1}$
Ce	$4f^1$	$^2F_{5/2}$	$^2F_{7/2}$	2 200	643
Pr	$4f^2$	$^3H_4$	$^3H_5$	2 100	800
Nd	$4f^3$	$^4I_{9/2}$	$^4I_{11/2}$	1 900	900
Pm	$4f^4$	$^5I_4$	$^5I_5$	1 600	—
Sm	$4f^5$	$^6H_{5/2}$	$^6H_{7/2}$	1 000	1200
Eu	$4f^6$	$^7F_0$	$^7F_1$	400	1415
Gd	$4f^7$	$^8S_{7/2}$	$^6P_0$	30 000	—
Tb	$4f^8$	$^7F_6$	$^7F_5$	2 000	1620
Dy	$4f^9$	$^6H_{15/2}$	$^6H_{13/2}$	—	1820
Ho	$4f^{10}$	$^5I_8$	$^5I_7$	—	2080
Er	$4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	$^4I_{13/2}$	6 500	2360
Tm	$4f^{12}$	$^3H_6$	$^3H_5$	—	2800
Yb	$4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	$^2F_{5/2}$	10 000	2940

Магнітні моменти сполук лантаноїдів



Магнітні моменти сполук лантаноїдів